Verbindungen, welche Vanadinsäure und selenige Säure enthalten.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

Hohen philosophischen Fakultät (Sektion II)

der

K. BAYER. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT ZU MÜNCHEN

zur

Erlangung der Doktorwürde

ACAD
LUDWIG
BIBL

vorgelegt von

Fritz Lustig

aus Ratibor.

WÜRZBURG.
C. J. Becker's Universitäts-Buchdruckerei.
1906.

Referent: **Geheimrat Prof. Dr. Adolf v. Baeyer.**

Meinen treuen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Diese Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht bei ihrem Abschluss meinen hochverehrten Lehrern Herrn Geheimrat Prof. Dr. *Adolf von Baeyer,* Herrn Hofrat Prof. Dr. *Albert Hilger* †, Herrn Geheimrat Prof. Dr. *Theodor Paul* meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ganz besonderen Dank schulde ich

Herrn Dr. Wilhelm Prandtl

für das mir erwiesene Wohlwollen und für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung meiner Untersuchungen.

Einleitung.

Die vorliegende Abhandlung über die Verbindungen des vierwertigen Selens mit dem fünfwertigen Vanadin ist eine aus einer Reihe von Untersuchungen, die im hiesigen Laboratorium für angewandte Chemie unter Leitung des Herrn Dr. *Wilhelm Prandtl* begonnen wurden und die das Studium komplexer Verbindungen zwischen vier- und fünfwertigen Elementen zum Zwecke haben.[1]) Vanadinselenverbindungen und speziell Verbindungen des vierwertigen Selens mit fünfwertigem Vanadin sind bisher noch nicht dargestellt worden. Derartige Verbindungen beanspruchen ein besonders grosses Interesse, weil die analogen Verbindungen des Schwefels nicht darstellbar sind, da schweflige Säure fünfwertiges Vanadin in saurer Lösung zu vierwertigem reduziert. Das nächst höhere Homologe des Selens, das Tellur, zeigt in seinem Verhalten gegenüber dem fünfwertigen Vanadin keine Ähnlichkeit mit Selen. Es verhält sich vielmehr, wie Untersuchungen von *Prandtl* und *Jena* ergeben haben,

[1]) Ber. **38** (1905) 1305.

analog dem vierwertigen Zinn, dem es auch in der Grösse des Atomgewichtes nahe steht.

Die Verbindungen des vierwertigen Selens und des fünfwertigen Vanadins sind sehr mannigfaltig. Es gelang nicht nur

I. eine vanadinselenige Säure

von der allgemeinen Zusammensetzung

$$3\,V_2O_5.\ 4\,SeO_2.\ 4\,H_2O + x\,aq.$$

darzustellen, sondern auch

II. drei Reihen von Alkalivanadinseleniten, von denen jedoch keine dem Formeltypus der freien Säure entspricht. Es sind dies:

A. die roten vanadinselenigsauren Salze von der Zusammensetzung

$$6\,V_2O_5.\ 5\,SeO_2.\ 4\,\overset{I}{Me}_2O.\ x\,aq.$$

B. die gelben vanadinselenigsauren Salze von dem Typus

$$V_2O_5.\ 2\,SeO_2\overset{I}{Me}_2O.x\,aq,$$

C. die orangefarbigen vanadinselenigsauren Salze, deren Zusammensetzung sich nicht durch eine allgemeine Formel ausdrücken lässt.

Eine vorläufige Mitteilung über einen Teil der Versuchsergebnisse wurde bereits vor Jahresfrist veröffentlicht.[1])

---

[1]) Ber. **38**. (1905) 1307—1310.

I.

Die vanadinselenige Säure.

Vanadinpentoxyd bildet mit seleniger Säure und Wasser eine Verbindung höherer Ordnung, die als eine komplexe vanadinselenige Säure zu betrachten ist und die Zusammensetzung $3\,V_2O_5 . 4\,SeO_2 . 4\,H_2O . + x$ aq. hat, wobei $x = 2$ 6 oder 10 sein kann. Es scheint nur eine derartige Verbindung zu existieren, denn auf welche Weise auch immer die vanadinselenige Säure dargestellt wurde, so zeigte sie stets das gleiche molekulare Verhältnis zwischen Vanadinpentoxyd und Selendioxyd und dem fester gebundenen Wasser. Nur der Gehalt an dem schwächer gebundenen Wasser, das schon bei 100° entweicht, wechselt zwischen 2, 6 und 10 Molekülen,

Die vanadinselenige Säure bildete sich:

1. durch direkte Vereinigung von Vanadinpentoxyd mit Selendioxyd in wässeriger Lösung.

Wenn man Vanadinpentoxyd[1]) mit einer Lösung von seleniger Säure zusammenrührt und dann erwärmt,

---

[1]) Es wurde bereitet durch Abrösten von Ammoniummetavanadat bei Luftzutritt. Zur Oxydation niederer Vanadinoxyde wurde das Pulver mit konzentrierter Salpetersäure durchfeuchtet, gelinde erhitzt, bis keine sauren Dämpfe mehr entwichen.

so nimmt die anfangs dünnflüssige Masse eine kleisterähnliche Beschaffenheit an, und nach längerem Kochen enthält die Flüssigkeit lauter goldglänzende, flimmernde Krystallblättchen, die sich bei weiterem Eindampfen zu einer dunkelroten Flüssigkeit lösen. Die Lösung scheidet beim Erkalten einen Krystallbrei ab, der aus vanadinseleniger Säure und überschüssiger seleniger Säure besteht. Beim Behandeln mit Wasser erhält man wieder die flimmernden Blättchen, die sich schwer abfiltrieren und auswaschen lassen. Da sie in Wasser schwer löslich sind, wurden sie durch Dekantieren von überschüssiger Selenigsäurelösung befreit und dann auf Thon abgepresst und an der Luft getrocknet. Die so dargestellte vanadinselenige Säure ist ein gelbrotes, sehr fein krystallinisches, doppeltbrechendes Pulver, das aus lauter kleinen, goldglänzenden Flimmerchen besteht. Sie ist in Wasser sehr schwer löslich und lässt sich daraus unverändert umkrystallisieren. Erst nach sehr langem Kochen zersetzt sich die wässerige Lösung unter Abscheidung von flockiger brauner Vanadinsäure. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel

$$3\,V_2O_5.\ 4\,SeO_2.\ 4\,H_2O + 6\,aq.$$

oder $3\,V_2O_5.\ 4\,SeO_2.\ 4\,H_2O + 10\,aq.$

Analyse einer vanadinselenigen Säure, die aus 2 g Vanadinpentoxyd und 30 g seleniger Säure dargestellt wurde:

Angew. Subst.: 0,2428 g; Gef.: Se 0,0666 g; V_2O_5 0,1135 g

Angew. Subst.: 0,1526 g; Gef.: Wasserverlust bei 100° 0,0139 g.

$3\,V_2O_5 .\ 4\,SeO_2 .\ 4\,H_2O + 6$ aq.

	Gefunden:	Berechnet:
V_2O_5	46,74%	46,68%
SeO_2	38,51%	37,95%
H_2O	5,64 (als Differenz)	6,15%
aq.	9,11%	9,22%
	100,00%	100,00%.

Analyse einer vanadinselenigen Säure, die aus 5 g Vanadinpentoxyd und 5 g Selendioxyd hergestellt wurde:

Angew. Subst.: 0,7528 g — Gef.: 0,1914 Se; Gef.: 0,3286 V_2O_5; — Angew. Subst. 0,6882 g; Gef.: Wasserverlust bei 100° 0,1040 g; Gef.: 0,2980 V_2O_5.

$3\,V_2O_5 .\ 4\,SeO_2 .\ 4\,H_2O + 10$ aq.

	Gefunden:	Berechnet:
V_2O_5	43,63%	43,98%
SeO_2	35,70%	35,75%
H_2O	5,36% (als Differenz)	5,79%
Aq (100°)	15,11%	14,48%
	100,00%	100,00%.

Die vanadinselenige Säure bildet sich

2. aus Vanadinselensäure und Salzsäure.

Wenn man eine Lösung von 2 g Vanadinpentoxyd in 20 g Selensäure [1]) mit konzentrierter Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, so scheiden

[1]) Zur Darstellung derselben wurde Natriumselenit mit einer Lösung von Kupfersulfat versetzt, wobei sich unlösliches Kupferselenit als feines Krystallmehl abschied. Der blaugrüne Niederschlag wurde abgesaugt, ausgewaschen, dann in einem Kolben in Wasser suspendiert und durch Zusatz von Brom zu Kupferselenat oxydiert. Der entstehende Bromwasserstoff wurde durch Silberoxyd ausgefällt, um eine Reduktion des

sich unter Chlorentwickelung Kryställchen von vanadinseleniger Säure ab, welche in ihrem Aussehen völlig der nach der ersten Methode erhaltenen Säure gleichen.

Analyse: Angew. Subst.: 0,4138 g; Gef. 0,1104 Se; Gef.: 0,1937 g V_2O_5. Angew. Subst.: 0,9550 g Gef.: Se 0,2584 — Angew. Subst.: 0,2436 g; Wasserverlust bei 100° 0,0227 g Angew. Subst.: 0,5776 g — Gef.: 0,1572 g Se; Gef.: 0,2697 g V_2O_5. Angew. Subst. 0,9550 g; Gef. 0,2584 g Se.

$3\,V_2O_5 .\ 4\,SeO_2 .\ 4\,H_2O + 6$ aq.

	Gef.:	Gef.:	Mittel	Berechnet
V_2O_5	46,69%	46,81%	46,75%	46,68%
SeO_2	37,46 „	38,00 „	37,73 „	37,68 „
H_2O	6,53 „	5,87 „	6,20 „	6,15 „
aq. 100°	9,32 „	9,32 „	9,32 „	9,22 „
	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

Die vanadinselenige Säure erhält man schliesslich 3. aus den roten und gelben Alkalivanadinseleniten[1]) und verdünnter Schwefelsäure.

Fügt man zu einer konzentrierten Lösung des roten Ammoniumsalzes $6\,V_2O_5 .\ 5\,SeO_2 .\ 4(NH_4)_2O .\ 13\,H_2O$ verdünnte Schwefelsäure, so wird die Lösung heller und es scheidet sich allmählich ein orangefarbener, flockiger Niederschlag aus. Nach zwölfstündigem Stehen war die Abscheidung grösstenteils

---

entstandenen Kupferselenats wurde zur Krystallisation eingedampft und das ausgeschiedene Kupferselenat durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt. Durch Elektrolyse wurde die Selensäure in Freiheit gesetzt.

[1]) S. Seite 16 u. 28.

beendet. Der Niederschlag wurde abgesaugt und lufttrocken analysiert.

Analyse: Angew. Subst.: 0,8600 g — Gef.: Se 0,2498 g; Gef.: 0,4262 V_2O_5. — Angew. Subst.: 0,4808; Gef.: Wasserverlust bei 100° 0,0138 g; Gef.: V_2O_5 0,2390 g. Angew. Subst.: 0,6424 g Gef.: 0,1854 g Se; Gef.: 0,3186 V_2O_5

$3\,V_2O_5.\ 4\,SeO_2.\ 4\,H_2O.\ +\ 2$ aq.

	Gef.:	Gef.:	Mittel	Berechnet:
V_2O_5	49,78%	49,60%	49,65%	49,72%
SeO_2	40,78 „	40,52 „	40,65 „	40,43 „
H_2O	6,64 „	7,01 „	6,83 „	6,58 „
aq.	2,87 „	2,87 „	2,87 „	3,27 „
	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

Löst man das gelbe Ammoniumsalz [1])

$3(V_2O_5.\ 2\,SeO_2.(NH_4)_2O).\ 2\,H_2O$

in verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich ebenfalls vanadinselenige Säure ab. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $3\,V_2O_5.\ 4\,SeO_2.\ 4\,H_2O$ + 6 aq. Analyse: Angew. Subst.: 0,4776 g; Gef.: Se 0,1282 g. Gef.: 0,2214 g V_2O_5.

$3\,V_2O_5.\ 4\,SeO_2.\ 4\,H_2O.\ 6$ Aq.

	Gef.:	Berechnet:
V_2O_5	46,36%	46,68%
SeO_2	37,69 „	37,95 „
H_2O (als Differenz)	15,95 „	15,37 „
	100,00%	100,00%

[1]) S. Seite 28.

Demnach entspricht auch diese vanadinselenige Säure den bereits dargestellten Säuren, speziell der mit sechs Molekülen locker gebundenem Wasser.

Die Versuche ergaben also, dass auf verschiedenen Wegen immer dieselbe vanadinselenige Säure erhalten wird. Die wasserärmeren Hydrate mit zwei und sechs Molekülen locker gebundenem Wasser entstehen aus Lösungen, die viel überschüssige selenige oder Schwefelsäure enthalten und beim Eindampfen von Vanadinselensäure mit Salzsäure. Das wasserreichere Hydrat mit zehn Molekülen locker gebundem Wasser wird aus Lösungen erhalten, die keine oder nur wenig überschüssige Säure enthalten.

II.

Die vanadinselenigsauren Salze.

Die vanadinselenige Säure löst sich leicht in wässerigem Ammoniak und ätzenden Alkalien auf. Wenn die Menge des Alkalis hinreichend ist, um die Lösung alkalisch zu machen, so wird sie farblos und scheidet beim Eindampfen farblose Krystalle aus, die aus einem Gemenge von Alkalivanadat und Alkaliselenit bestehen. War die Menge der Basis nicht ausreichend, um die Säure vollständig zu neutralisieren, oder setzt man zu der neutralisierten farblosen Lösung Essigsäure hinzu, so erhält man je nach Konzentration und Temperatur mehr oder minder intensiv gefärbte, gelbrote Lösungen, aus denen sich beim Eindunsten im allgemeinen ein Gemenge von grösseren, dunkelroten und sehr kleinen schwefelgelben Krystallen ausscheidet. Beide Arten von Krystallen enthalten fünfwertiges Vanadin, vierwertiges Selen und Alkali. In den roten Krystallen ist jedoch das Verhältnis zwischen Vanadin und Selen grösser und in den gelben kleiner als in der freien vanadinselenigen Säure. Es zeigt sich, dass man die Bildung der einen Art von Krystallen vollständig hintenanhalten und einheitliche rote oder gelbe Krystalle erzielen kann, jenachdem man der vanadinselenigen Säure einen Überschuss

an Vanadinpentoxyd oder Selendioxyd zusetzt. Dementsprechend gestaltete sich die

Darstellung der roten und gelben Alkalivanadinselenite

im allgemeinen in folgender Weise. Die unten genauer angegebenen Mengen Vanadinpentoxyd und Selendioxyd wurden mit Wasser einige Minuten lang zusammen gekocht; dann wurde das Reaktionsgemisch siedendheiss mit soviel Ammonium-, Natrium- u. s. w. Hydroxyd und Wasser versetzt, dass eine klare, farblose, schwach alkalische Lösung entstand. Diese wurde dann mit Essigsäure angesäuert, bis die dabei eintretende Färbung an Intensität nicht mehr zunahm, event. filtriert und zur Krystallisation stehen gelassen. Die heisse essigsaure Lösung ist bei der Darstellung der roten Salze tief dunkelrot, bei der der gelben hellgelb.

Aus neutraler bezw. alkalischer Lösung konnten keine einheitlichen Salze erhalten werden, die Vanadin und Selen enthielten.

A. Rote Alkalivanadinselenite,

$$6\,V_2O_5.\ 5\,SeO_2.\ 4\,\overset{I}{Me}_2O + x\,aq.$$

I. Rotes Ammoniumvanadinselenit.

$$6\,V_2O_5.\ 5\,SeO_2.\ 4(NH_4)_2O.\ 13\,H_2O.$$

Zur Darstellung wurden 10 g Vanadinpentoxyd und 10 g Selendioxyd angewendet.

Grosse, glänzende, schwarzrote, würfelförmige Krystalle, doppeltbrechend, wahrscheinlich mit paral-

leler Auslöschung (die Krystalle sind wegen ihrer intensiven Färbung fast undurchsichtig).[1])

Analyse I.

Angew. Subst.: 0,6957 g — Gef.: Glührückstand = 0,3629 g V_2O_5 — Angew. Subst.: 0,8471 g; Gef.: $(NH_4)_2O$ = 3,20 ccm n-Salzsäure Se 0,1592 g.

Analyse II.

Angew. Subst.: 0,4095 g. Gef.: $(NH_4)_2O$ = 13,2 ccm Salzsäure (1 ccm = 0,00316 $(NH_4)_2O$); — V_2O_5 = 12,7 ccm Permanganatlösung (1 ccm = 0,01700 g V_2O_5) — Angew. Subst.: 0,5363 g. Gef.: Se 0,0996 g.

6 V_2O_5. 5 SeO_2. 4 $(NH_4)_2O$. 13 H_2O.

	Gef.	Gef.	Mittel	Berechnet
V_2O_5	52,16%	52,76%	52,46%	52,36%
SeO_2	26,40 „	26,08 „	26,24 „	26,50 „
$(NH_4)_2O$	9,70 „	10,19 „	9,94 „	9,96 „
H_2O (als Diff.)	11,74 „	11,01 „	11,46 „	11,18 „
	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

Beim Erhitzen auf 100° verliert das rote Ammoniumvanadinselenit ohne seinen Glanz und sein Aussehen zu verändern zwölf Moleküle Wasser, die es an feuchter Luft vollständig wieder aufnimmt. Das letzte Molekül Wasser entweicht erst bei 150° zusammen mit seleniger Säure unter gleichzeitiger Zersetzung des Salzes.

Das rote Ammoniumvanadinselenit ist in Wasser mit dunkelroter Farbe löslich und lässt sich daraus

[1]) Alle krystallographischen Angaben verdanke ich Herrn Dr. *H. Steinmetz.*

umkrystallisieren. Die Löslichkeit beträgt bei gewöhnlicher Temperatur 6 g in 100 ccm Wasser, bei 70° 10 g des festen Salzes. Die wässerige Lösung zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur erst nach mehrwöchentlichem Stehen. Beim Erhitzen beginnt die Zersetzung schon nach einigen Stunden. Es fällt dabei ein dunkelbrauner seidenglänzender Niederschlag, während sich die Lösung entfärbt. Der Niederschlag besteht aus einheitlichen, winzigen Nädelchen mit wahrscheinlich paralleler Auslöschung. Die farblose Lösung enthält nur selenige Säure bezw. Ammonselenit. Die Analyse ergab, dass der Niederschlag aus einem sauren Ammonvanadat, annähernd von der Zusammensetzung $3\,V_2O_5.(NH_4)_2O.\,2\,H_2O$ besteht mit geringer wechselnder Beimengung von seleniger Säure.

$3\,V_2O_5.(NH_4)_2O.\,2\,H_2O$			
	Gef.	Gef.	Berechnet:
V_2O_5	85,20%	85,11%	86,12%
$(NH_4)_2O$	7,85 „	6,89 „	8,21 „
SeO_2	2,26 „	1,67 „	—
H_2O (Differenz)	4,64 „	6.33 „	5,67 „
	100,00%	100,00%	100,00%

Das rote Ammoniumvanadinselenit wird auch erhalten, wenn man zur vanadinselenigen Säure nur soviel Ammoniak zusetzt, dass sich die vanadinselenige Säure eben mit rotgelber Farbe löst. Es scheiden sich dann beim Eindunsten nur die dunkelroten Würfel des roten Ammonsalzes aus und erst zuletzt krystallisiert gelbes Vanadinselenit[1]) aus.

[1]) S. Seite 28.

Analyse eines auf diese Weise erhaltenen Salzes:

Angew. Subst.: 0,5354 g; Gef.: 0,1004 g Se; — Angew. Subst.: 0,3652 g Gef.: Wasserverlust bei 100° 0,0364 g; Gef.: 0,1908 g V_2O_5. — Angew. Subst.: 1,7088 g. Gef.: 32 ccm $^1/_5$ n-Salzsäure = 0,1669 g $(NH_4)_2O$ = 9,764% $(NH_4)_2O$.

$6\,V_2O_5 .\ 5\,SeO_2 .\ 4\,(NH_4)_2O .\ H_2O + 12$ aq.

	Gef:	Berechnet:
V_2O_5	52,25%	52,36%
SeO_2	26,33 „	26,50 „
$(NH_4)_2O$	9,76 „	9,96 „
H_2O (Diff.)	1,69 „	1,03 „
aq.	9,97 „	10,15 „
	100,00%	100,00%.

Das rote Ammonvanadinselenit wird schliesslich auch erhalten, wenn man 25 g Ammonmetavanadat und 20 g Ammonselenit in Wasser löst und die Lösung mit Essigsäure ansäuert, oder wenn man 25 g Ammoniumvanadat und 10 g Ammonselenit in Wasser löst und mit 5 g Selendioxyd ansäuert. In beiden Fällen scheiden die gelbroten Lösungen das rote Ammoniumvanadinselenit aus.

Analysen:

Angew. Subst.: 1,1492 g; Gef.: 0,2190 Se; Gef.: 35 ccm Permanganatlösung (1 ccm = 0,01719 V_2O_5) — Angew. Subst.: 0,9943 g; Gef.: 31,4. 0,003218 $(NH_4)_2O$. — Angew, Subst.: 0,3286 g; Gef.: Wasserverlust bei 100° 0,0326 g; Gefunden 0,1720 g V_2O_5 = 52,35% — Angew. Subst.: 1,4648 g; — Gef.: 28,3 ccm $^1/_5$ n-Salzsäure.

$6\,V_2O_5.\ 5\,SeO_2.\ 4\,(NH_4)_2O.\ H_2O + 12$ aq.

	Gef.	Gef.	Berechnet
V_2O_5	32,38%	52,35%	52,36%
SeO_2	26,75 „	26,75 „	26,50 „
$(NH_4)_2O$	10,16 „	10,05 „	9,96 „
H_2O (als Diff.)	0,77 „	0,91 „	1,03 „
aq.	9,94 „	9,94 „	10,15 „
	100,00%	100,00%	100,00%

2. Rotes Kaliumvanadinselenit.

$6\,V_2O_5.\ 5\,SeO_2.\ 4\,K_2O.\ 13\,H_2O.$

Die Darstellung erfolgte in der gleichen Weise wie bei dem Ammoniumvanadinselenit aus vanadinseleniger Säure bezw. aus Vanadinpentoxyd und Selendioxyd durch Neutralisation mit Kalilauge und Ansäuern mit Essigsäure. Das Kaliumvanadinselenit, welches bei weitem nicht so gut krystallisiert wie das Ammonsalz, bildet kugelige Aggregate von radialstängligen, dunkelroten Kryställchen. Lufttrocken ist es ein glanzloses, rotes Pulver, bestehend aus rechtwinklig begrenzten, doppeltbrechenden Nädelchen mit paralleler Auslöschung.

Analyse: Angew. Subst.: 0,8678 g. Gef.: Se 0,1500 g; K_2SO_4 0,2664 g; V_2O_5 25,00. 0,01700 g V_2O_5.

$6\,V_2O_5.\ 5\,SeO_2.\ 4\,K_2O.\ 13\,H_2O$

	Gef.	Berechnet
V_2O_5	48,97%	48,46%
SeO_2	24,28 „	24,52 „
K_2O	16,60 „	16,67 „
H_2O (Differenz)	10,15 „	10,35 „
	100,00%	100,00%.

Das gleiche vanadinselenigsaure Kalium wurde auch erhalten durch Auflösen von 5 g vanadinseleniger Säure in Kalilauge und Ansäuern mit 5 g seleniger Säure.

Angew. Subst.: 1,0041 g. Gef.: 0,1786 g Se. Gef.: 28,2. 0,01719 g V_2O_5 Gef.: 0,3063 K_2SO_4.

$6\,V_2O_5.\ 5\,SeO_2.\ 4\,K_2O.\ 13\,H_2O.$

	Gef.	Berechnet
V_2O_5	48,28%	48,46%
SeO_2	24,90 „	24,52 „
K_2O	16,50 „	16,67 „
H_2O	10,32 „	10,35 „
	100,00%	100,00%.

Wenn man Kaliumvanadat und Kaliumselenit zusammen in Wasser löst und mit Essigsäure ansäuert, so krystallisiert aus der Lösung nicht das rote Kaliumvanadinselenit, sondern, wie die Analyse ergab, ein schon bekanntes [1]) saures Kaliumvanadat von der Zusammensetzung $2\,V_2O_5.K_2O.\ 4\,H_2O$.

Analyse: Angew. Subst.: 1,3010 g; Gef.: V_2O_5 0,9003; K_2SO_4 0,4138 g — Angew. Subst.: 1,1608 g; Gef.: V_2O_5 46,4. 0,01719 g. Gef.: K_2SO_4 0,3719 g.

$2\,V_2O_5.\ H_2O.4\,H_2O.$

	Gef.	Gef.	Mittel	Berechnet
V_2O_5	69,20	68,71	68,95	68,67
K_2O	17,20	17,33	17,27	17,75
H_2O	13,60	13,96	13,78	13,57
	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

[1]) *Radau*, Ann. Chemie **251** (1889) 114.

3. Rotes Lithiumvanadinselenit.

Darstellung:

15 g Vanadinpentoxyd werden mit 15 g Selendioxyd in wenig Wasser gekocht, bis sich die vanadinselenige Säure gebildet hat; dann wird Lithiumhydroxyd zugesetzt, bis alles in Lösung gegangen ist, und zu der farblosen Flüssigkeit Essigsäure hinzugesetzt, bis die dabei eintretende Rotfärbung an Intensität nicht mehr zunimmt. Erst bei fast völligem Eindunsten der Lösung scheidet sich ein rotes Lithiumsalz aus. Es wurde auf Thon getrocknet.

Analyse I Angew. Subst.: 1,8982 g. Gef.: 0,3180 g Se; 0,8782 g V_2O_5; 0,6026 g Li_2SO_4.

Analyse II Angew. Subst.: 0,8012 g. Gef.: 0,1334 g Se — Angew. Subst.: 0,8223 g; Gef.: 0,3792 g V_2O_5; 0,2632 g Li_2SO_4.

$6\,V_2O_5 .\ 5\,SeO_2 .\ 7\,Li_2O .\ 28\,^1/_2\,H_2O$

Gefunden	I.	II.	Mittel	Berechnet:
V_2O_5	46,26%	46,18%	46,22%	46,10%
SeO_2	23,52 „	23,45 „	23,48 „	23,42 „
Li_2O	8,67 „	8,70 „	8,68 „	8,86 „
H_2O Diff.	21,55 „	21,67 „	21,62 „	21,62 „
	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

Nach mehrfachem Umkrystallisieren[1]) wurde das erhaltene Salz, ähnlich wie auch andere Vanadate saurer und zeigte, abgesehen vom Krystallwasser, dann die gleiche Zusammensetzung wie das Ammonium- und Kaliumsalz.

[1]) Das Salz lässt sich schlecht umkrystallisieren, da es in Wasser leicht löslich ist.

Analyse: Angew. Subst.: 0,7048 g; Gef.: Se 0,1200 g; Gef.: 19,25. 0,01719 g V_2O_5; Gef: Li_2SO_4 0,1464 g. — Angew. Subst.: 0,3196 g; Wasserverlust: 100° 0,0640 g — Angew. Subst.: 0,8042 g; Gef.: 0,1372 g Se; Gef.: 22,05. 0,01719 g V_2O_5.

$6\,V_2O_5 .\ 5\,SeO_2 .\ 4\,Li_2O + 30\,H_2O$.

	Gef.	Gef.	Mittel	Berechnet
V_2O_5	47,00%	47,13%	47,07%	47,36%
SeO_2	23,90 „	23,95 „	23,92 „	24,06 „
Li_2O	5,67 „	5,67 „	5,67 „	5,20 „
H_2O	23,43 „	23,25 „	23,34 „	23,38 „
	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

Das Salz verliert bei 100° 26 Mol. Wasser (Gef. 20,02%; Berechnet 20,27%); über Schwefelsäure im Vacuum 22 Moleküle Wasser (Berechnet 17,14%. Gef. 16,80%.)

4. Rotes Silberammoniumvanadinselenit,

$6\,V_2O_5 .\ 5\,SeO_2 .\ 4\,(NH_4,Ag)_2O .\ x\,aq.$

Setzt man zu einer Lösung des roten Ammonsalzes $6\,V_2O_5 .\ 5\,SeO_2 .\ 4\,(NH_4)_2O .\ 13\,H_2O$ Silbernitrat im Überschuss zu, so fällt ein flockiger, gelbbrauner bis brauner Niederschlag aus, der keine einheitliche Verbindung darstellt und wechselnde Zusammensetzung hat. War dagegen die zur Lösung des Ammonsalzes hinzugesetzte Menge Silbernitrat nur gering, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag langsam wieder auf und man erhält eine tiefdunkelrote, fast undurchsichtige Lösung, aus der sich beim Eindunsten grosse, flache, lange, rechtwinklige Krystalle eines Silbersalzes von schwarzer Farbe und sehr

lebhaften Glanze ausscheiden. Ihr Pulver ist dunkelbraun, etwa von der Farbe des Silberoxyds. Es zeigte sich, dass dieses Salz sich vom roten Ammoniumvanadinselenit ableitet durch Substitution eines Teiles des Ammoniums durch Silber. Das Verhältnis zwischen Silber und Ammonium in dem neuen Salz ist annähernd 1 : 2, gleichviel, ob zur Lösung des Ammonsalzes mehr oder weniger Silbernitrat zugesetzt wurde. Es wurden 3 Präparate hergestellt, indem zur Lösung von je 15 g des roten Ammonsalzes in ca. 300 g Wasser einmal 7,5 ccm, dann 10 ccm und zuletzt 15 ccm einer 20% Silbernitratlösung allmählich hinzugesetzt wurden. In den beiden ersten Fällen lösten sich die entstandenen Niederschläge langsam wieder auf; im letzten Falle musste aber von einer geringen Menge eines bleibenden Niederschlages abfiltriert werden. Die Silbersalze die sich aus den drei Lösungen ausgeschieden hatten, hatten im allgemeinen die gleiche Zusammensetzung, nur der Wassergehalt war verschieden.

I. Zusatz von 7,5 ccm 20%iger Silbernitratlösung: Angew. Subst.: 0,6766 g — Gef.: 0,1108 g AgCl; 0,1144 g Se; Gef.: 20,00. 0,015467 V_2O_5. — Angew. Subst.: 0,9322 g Gef.: 11,2 ccm $^1/_5$ n-Salzsäure.

$6\,V_2O_5 . 5\,SeO_2\ 2^2/_3\,(NH_4)_2O\ 1^1/_3\,Ag_2O\ 12\,H_2O.$

	Gef.:	Berechnet:
V_2O_5	47,32%	47,28%
SeO_2	23,74 „	24,02 „
$(NH_4)_2O$	6,26 „	6,01 „
Ag_2O	13,24 „	13,35 „
H_2O	9,44 „	9,34 „
	100,00%	100,00%

II. Zusatz von 10 ccm 20%iger Silbernitratlösung:

Angew. Subst.: 0,4600 g — Gef.: AgCl 0,0762 g; Se 0,0750 g; V_2O_5 entsprech. 13,65 $KMnO_4$ — Lsg. (1 ccm = 0,01547 g V_2O_5). — Angew. Subst.: 0,8542 g. — Gef.: $(NH_4)_2O$ entspt. 9,2 ccm $^1/_5$ n.-Salzsäure.

$6\,V_2O_5 \cdot 5\,SeO_2 \cdot 2\,^2/_3\,(NH_4)_2O \cdot 1\,^1/_3\,Ag_2O \cdot 16\,H_2O$

	Gef.	Berechnet
V_2O_5	45,90%	45,85%
SeO_2	22,89 „	23,29 „
$(NH_4)_2O$	5,62 „	5,83 „
Ag_2O	13,39 „	12,95 „
H_2O	12,20 „	12,08 „
	100,00%	100,00%

III. Zusatz von 15 ccm Silbernitratlösung (20%ig)

Angew. Susbt.: 1,0192 g — Gef.: AgCl 0,1648 g; Se 0,1618 g; V_2O_5 28,80 ccm $KMnO_4$ — Lsg. (1 ccm = 0,01547 g V_2O_5). — Angew. Subst.: 1,0432 g. Gef.: $(NH_4)_2O$ entspr. 10,65 ccm $^1/_5$ n.-Salzsäure.

$6\,V_2O_5 \cdot 5\,SeO_2 \cdot 2\,^2/_3\,(NH_4)_2O \cdot 1\,^1/_3\,Ag_2O \cdot 22\,H_2O$

	Gef.	Berechnet
V_2O_5	43,71%	43,86%
SeO_2	22,29 „	22,29 „
$(NH_4)_2O$	5,32 „	5,57 „
Ag_2O	13,08 „	12,39 „
H_2O	15,60 „	15,89 „
	100,00%	100,00%

5. Rotes Natriumvanadinselenit.

Das rote Natriumvanadinselenit wurde aus 25 g vanadinseleniger Säure in der früher angegebenen Weise [1]) dargestellt. Die essigsaure gelbrote Lösung

[1]) S. Seite 16.

scheidet wie beim Lithiumsalz erst bei fast völligem Eindunsten das gesuchte Salz aus. Die Analyse der ersten Krystallisation ergab Resultate, die dafür sprachen, dass das Salz durch saures Natriumvanadat verunreinigt war. Nach dem Umkrystallisieren erwies es sich jedoch als optisch einheitlich und rein. Die durch Analyse gefundene Zusammensetzung entspricht aber nicht dem Typus der übrigen roten Vanadinselenite.

Analyse I: Angew. Subst.: 0,9322 g — Gef.: 0,1478 g Se; 0,4578 g V_2O_5; 0,3194 g Na_2SO_4.

Analyse II: Angew. Subst.: 0,9048 g — Gef.: 0,1446 g Se; 0,4446 g V_2O_5; 0,3066 g Na_2SO_4. Angew. Subst.: 0,2684 g; Gef.: Wasserverlust bei 130° 0,0370 g.

$5(4\,V_2O_5.\ 3\,SeO_2)\ 18\,Na_2O.\ 57\,H_2O.$

Gefunden	I	II	Mittel	Berechnet
V_2O_5	49,11%	49,14%	49,12%	48,90%
SeO_2	22,26 „	22,44 „	22,35 „	22,36 „
Na_2O	14,97 „	14,80 „	14,89 „	14,98 „
H_2O	13,66 „	13,62 „	13,64 „	13,76 „
	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

Bei 130° verliert das Salz 51 Moleküle Wasser. Beim mehrmaligen Umkrystallsieren änderte es seine Zusammensetzung und verwandelte sich in ein Natriumvanadinselenit, das der Zusammensetzung $5\,V_2O_5.\ 4\,SeO_2.\ 4\,Na_2O.\ 16\,H_2O$ entsprach.

Analyse: Angew. Subst. 0,7534 g — Gef. 0,1258 g Se; Gef.: 23,65. 0,015467 g V_2O_5; Gef.: Na_2SO_4 0,2244 g.

Angew. Subst.: 0,2912 g Gef.: Wasserverlust 105° 0,0334 g; bei 140° 0,0386 g; — Angew. Subst.:

0,6612 g Gef.: Se 0,1105 g; V_2O_5 20,80 0,01567 g; Gef.: Na_2SO_4 0,2024 g.

$5\,V_2O_5.\ 4\,SeO_2.\ 4\,Na_2O.\ 16\,H_2O.$

	Gef.	Gef.	Mittel	Berechnet
V_2O_2	48,56%	48,67%	48,62%	48,17%
SeO_2	23,44 „	23,46 „	23,45 „	23,49 „
Na_2O	13,01 „	13,07 „	13,04 „	13,12 „
H_2O	14,99 „	14,80 „	14,89 „	15,22 „
	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

Das Salz gab bei 105° 12 Moleküle Wasser ab (Gef. 11,47% Berechnet 11,42%); bei 140° 14 Mol. Wasser (Gef. 13,26%; Berechnet 13,32%).

Auch die Zusammensetzung der letzten Krystallisation entsprach also nicht dem Typus der übrigen roten Salze.

Bei einem Versuche das Natriumvanadinselenit durch Ansäuern einer Lösung von Natriumvanadat und Natriumselenit mit Essigsäure darzustellen, krystallisierte ein saures Natriumvanadat aus, das nach der Analyse die Zusammensetzung $5\,V_2O_5.\ 3\,Na_2O.\ 22\,H_2O$ hatte.

Analyse: Angew. Subst.: 1,7300 g. Gef.; 61,40. 0,01719 g V_2O_5. Angew. Subst.: 1,2112 g Gef.: 0,3369 g Na_2SO_4 Gef.: 0,7436 g V_2O_5.

$3\,Na_2O.\ 5\,V_2O_5.\ 22\,H_2O.$

	Gef.		Berechnet
V_2O_5	61,40%	60,90%	61,03%
Na_2O	12,16 „		12,47 „
H_2O Differenz	26,54 „		26,50 „
	100,00%		100,00%

Dieses Salz ist jedenfalls identisch mit dem Salze $5\,V_2O_5.\ 3\,Na_2O + 23\,H_2O$, das *von Rex* [1]) dargestellt und beschrieben hat.

B. Gelbe Alkalivanadinselenite,

$$V_2O_5.\ 2\,SeO_2.\ \overset{I}{Me_2}O\ x\,aq.$$

I. Gelbes Ammoniumvanadinselenit,

$$3(V_2O_5.\ 2\,SeO_2.(NH_4)_2O).\ 2\,H_2O.$$

Während man rote Alkalivanadinselenite erhält aus vanadinseleniger Säure mit einem Überschuss von Vanadinpentoxyd, erhält man gelbe Salze, wenn man vanadinseleniger Säure überschüssige selenige Säure zusetzt. Im übrigen wurden die gelben Salze in ganz analoger Weise dargestellt wie die roten Alkalivanadinselenite.[2])

Die Darstellung des gelben Ammonvanadinselenits erfolgte aus 2 g Vanadinpentoxyd und der zehnfachen Menge seleniger Säure. Es krystallisierte ein gelber Körper heraus, der aus sehr kleinen schwefelgelben, doppeltbrechenden Nadeln mit paralleler Auslöschung bestand. Die Mutterlauge enthielt nur Spuren von Vanadin.

Analyse I Angew. Subst.: 0,1816 g; Gef.: 0,0708 g V_2O_5; — Angew. Subst.: 0,6032 g; Gef.: $(NH_4)_2O$. 21,20 ccm Salzsäure (1 ccm = 0,00316 g $(NH_4)_2O$

---

[1]) *Ephraim*, das Vanadin und seine Verbindungen. Stuttgart 1904 S. 53.

[2]) S. Seite 16.

Analyse II Angew. Subst.: 0,9432 g. Gef.: 34 ccm Salzsäure (1 ccm = 0,00316 g $(NH_4)_2O$; Angew. Subst.: 0,3938 g; Gef.: Se 0,1330 g.

Analyse III Angw. Subst.: 0,5642 g Gef.: 0,1897 g Se; 0,2128 g V_2O_5.

Bei nochmaliger Darstellung ergab die Analyse folgende Werte: Angew. Subst.: 0,3474 g Gef.: Wasserverlust 105° 0,0078 g. Gef.: V_2O_5 01345 g. — Angew. Subst.: 0,4563 g Gef.: 0,1534 g Se.

$3(V_2O_5 \cdot 2\,SeO_2 \cdot (NH_4)_2O\ 2\,H_2O$.

	Gef.	Gef.	Gef.	Berechnet
V_2O_5	38,99%	38,61%	38,72%	38,90%
SeO_2	47,42 „	47,21 „	47,19 „	47,42 „
$(NH_4)_2O$	11,11 „	11,40 „	—	11,12 „
H_2O	2,84 „	2,78 „	2,24 „	2,56 „
	100 %	100,00%	—	100,00%

In einem anderen Falle, in dem zum Ansäuern der ammoniakalischen Lösung der vanadinselenigen Säure anstatt Essigsäure selenige Säure verwendet wurde, krystallisierte wasserfreies Ammoniumvanadinselenit aus.

Analyse I Angew. Subst.: 0,3912 g; Gef.: Se 0,1358 g; V_2O_5 0,1560 g. — Angew. Subst.: 0,9874 g; Gef.: 21,4 ccm $^1/_5$ n-Salzsäure.

Analyse II Angew. Subst.: 0,3368 g. Gef. 0,1350 V_2O_5; Angew. Subst.: 0,3824 g; Gef.: 0,1322 g Se. — Angew. Subst.: 0,6374 g Gef.: 13,7 $^1/_5$ n-Salzsäure.

V_2O_5. 2 $SeO_2(NH_4)_2O$.

Gefunden	I	II	Berechnet
V_2V_5	39,88%	40,08%	39,92%
SeO_2	48,74 „	48,54 „	48,67 „
$(NH_4)_2O$	11,30 „	11,21 „	11,41 „
	99,92%	99,80%	100,00%

Das gelbe Ammonsalz ist in Wasser schwer löslöslich. In 100 ccm kalten Wassers lösen sich nur 0,5 g auf, in 100 ccm warmen Wassers 2,5 g. Beim längeren Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Lösung des gelben Ammoniumvanadinselenites ebenso unbeständig, wie die des roten Ammonsalzes; es scheidet sich hier gleichfalls ein krystallinischer, dunkelbrauner Niederschlag aus, der folgende Zusammensetzung hat:

Analyse: Angew. Subst.: 0,3086 g; Gef.: 0,2574 g V_2O_5. — Angew. Subst.: 0,7031 g; Gef.: 0,0220 g Se. — Angew. Subst.: 0,5556. Gef.: 13,2 ccmSalzsäure (1 ccm = 0,0032185 $(NH_4)_2O$.

3 $V_2O_5(NH_4)_2O$ 2 H_2O.

	Gef.	Berechnet
V_2O_5	83,41%	86,12%
$(NH_3)_2O$	7,65 „	8,21 „
SeO_2	4,39 „	—
H_2O (Diff.)	4,65 „	5,67 „
	100,00%	100,00%

Das Zersetzungsprodukt des gelben Ammonvanadinselenites ist also identisch mit dem des roten Salzes (vergl. S, 18). Die Beimengung von Selendioxyd ist hier etwas grösser, was auf den höheren Selengehalt des gelben Salzes zurückzuführen ist.

Versuche durch Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung des gelben Ammonsalzes ähnliche Siberammoniumverbindungen wie beim roten Ammonsalz[1]) zu erhalten gelangen nicht, da sich sofort ein brauner Niederschlag abschied, der keine einheitliche Verbindung darstellte, wechselnde Zusammensetzung hatte und sich nicht wieder löste.

2. Gelbes Kaliumvanadinselenit,

V_2O_5. 2 SeO_2. K_2O.

In analoger Weise wie das Ammonsalz dargestellt aus Vanadinpentoxyd und der zehnfachen Menge Selendioxyd. Das Kaliumsalz krystallisiert ohne Krystallwasser. Auch bei einem Versuche, bei welchem es auch aus verdünnter wässeriger Lösung erhalten wurde, schied es sich ohne Krystallwasser aus, wie aus Analyse III hervorgeht.

Analyse I. Angew. Subst.: 0,6250 g Gef.: Se 0,1976 g; Gef.: 0,2277 g V_5O; Gef.: 0,2207 g K_2SO_4.

Analyse II. Angew. Subst.: 0,8955 g; Gef.: 0,2832 g Se; Gef.: 0,3078 g K_2SO_4. — Angew. Subst.: 0,5194 g; Gef.: 11,00. 0,01719 g V_2O_5.

Analyse III. Angew. Subst.: 0,5594 g; Gef.: 0,1772 g Se; K_2SO_4 0,1974 g. Gef.: 13,15 ccm Permanganatlösung (1 ccm = 0,015467 g V_2O_2.)

V_2O_5. 2 SeO_2. K_2O

Gefunden	I	II	III	Berechnet
V_2O_5	36,43 %	36,41 %	36,44 %	36,55 %
SeO_5	44,39 „	44,48 „	44,40 „	44,59 „
K_2O	19,10 „	18,59 „	19,05 „	18,89 „
	99,92 %	90,48 %	99,89 %	100,00 %

[1]) S. Seite 23.

Die dem gelben Kalium- und Ammoniumsalz entsprechenden Natrium- und Lithiumsalze konnten ihrer leichten Löslichkeit halber nicht krystallisiert erhalten werden. Beim Eindunsten wurden ihre Lösungen sirupös ohne zu krystallisieren.

C. Die orangefarbenen vanadinselenigsauren Salze.

Wenn man zu Lösungen von Alkalimetavanadaten überschüssige, selenige Säure hinzufügt, so färben sie sich intensiv gelbrot und es fallen dabei orangegelbe Niederschläge, die sich auf Zusatz von Wasser besonders in der Wärme wieder lösen. Aus diesen Lösungen krystallisieren beim Erkalten orangefarbige, optisch einheitliche Stoffe aus. Die Krystalle scheinen anfänglich nach freundlichen Angaben des Herrn Dr. *Steinmetz* unter dem Mikroskop aus zwei Stoffen zu bestehen, aus dunkelorangefarbigen Körnern und gelben, sehr kleinen, doppeltbrechenden Kryställchen von unbestimmter Form. Zereibt man jedoch ein grösseres Korn, so lässt es sich in lauter kleine, gelbe Kryställchen teilen. Die Analysen derartig dargestellter Natrium- und Kaliumverbindungen ergaben, dass die Zusammensetzung sich nicht durch einfache Formeln ausdrücken lässt. Es scheint auch Temperatur und Konzentration bei ihrer Bildung eine grosse Rolle zu spielen, denn es konnten bei wiederholter Darstellung und bei verschiedenen Mengenverhältnissen von Vanadinpentoxyd und Selendioxyd keinerlei Gesetzmässigkeiten in der Zusammensetzung der erhaltenen Produkte erkannt werden. Unter diesen Umständen bleibt

mir nur übrig, über die angestellten Versuche zu berichten und die Analysen der erhaltenen Verbindungen nebst den Formeln anzugeben, die ihre Zusammensetzung ausdrücken. Die rein rechnerisch ermittelten Formeln können natürlich keinerlei Anspruch darauf machen, das wahre Wesen der Verbindung darzustellen. Es muss übrigens darauf hingewiesen werden, dass einige der orangefarbigen Salze sich bei längerem Liegen zersetzten. In dem ursprünglich einheitlich orangefarbigen Pulver konnte man dann deutlich rote und gelbe Partikeln unterscheiden.

Orangefarbige Kaliumvanadinselenite.

Versuch I.

Zu einer Lösung von 5 g Vanadinpentoxyd in Kalilauge wurden 50 g selenige Säure, in Wasser gelöst, hinzugefügt.

Analyse I. Angew. Subst.: 0,8592 g. — Gef.: 0,3586 g Se; 0,1265 g K_2SO_4; 12,00. 0,01719 g V_2O_5.

Analyse II. Angew. Subst.: 0,9922 g — Gef.: 0,4126 g Se; 0,2406 g V_2O_5; 0,1486 g K_2SO_4 — Angew. Subst.: 0,4012 g; Gef: Wasserverlust bei 100° 0,0326 g; bei 150° 0,0336 g.

$3\,V_2O_5.\ 12\,SeO_2.\ 2\,K_2O.\ 12\,H_2O.$

Gefunden	I	II	Mittel	Berechnet
$3V_2O_5$	24,01 %	24,25 %	24,13 %	23,04 %
$12SeO_2$	59,59 „	58,39 „	58,49 „	58,37 „
$2K_2O$	7,96 „	8,10 „	8,03 „	8,24 „
$12H_2O$ (Diff.)	9,44 „	9,26 „	9,35 „	9,45 „
	100,00 %	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Versuch II.

Zu einer Lösung von 5 g Vanadinpentoxyd in Kalilauge wurden 40 g Selendioxyd, in Wasser gelöst, hinzugefügt.

Analyse I Angew. Subst.: 0,6980 g — Gef.: 0,2572 g Se; 11,0. 0,015467 g V_2O_5; 0,1087 g K_2SO_4

Analyse II Angew. Subst.: 0,6242 g — Gef.: 0,2324 g Se; Gef.: 9,85. 0,015467 g V_2O_5; Gef.: 0,0985 g KS_2O_4.

$6\,V_2O_5\ 21\,SeO_2.\ 4\,K_2O\ 37\,H_2O$

Gefunden	I	II	Mittel	Berechnet
V_2O_5	24,34%	24,41%	24,38%	24,46%
SeO_2	52,17 „	52,27 „	52,22 „	52,09 „
K_2O	8,42 „	8,53 „	8,42 „	14,90 „
H_2O (Diff.)	15,17 „	14,79 „	14,98 „	8,45 „
	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

Versuch III.

Zu einer Lösung von 5 g Vanadinpentoxyd in Kalilauge wurden 30 g Selendioxyd, in Wasser gelöst, hinzugefügt.

Analyse I Angew. Subst.: 0,5284 g — Gef.: 0,1818 g Se; 0,0729 g K_2SO_4; 8,5. 0,015467 gV_2O_5.

Analyse II: Angew. Subst.: 0,6596 g — Gef.: 0,2274 g Se; 0,0918 g K_2SO_4; 10,55. 0,015467 g

$5\,V_2O_5.\ 16\,SeO_2.\ 3\,K_2O\ 40\,H_2O$

Gefunden	I	II	Mittel	Berechnet
V_2O_5	24,88%	24,74%	24,81%	24,69%
SeO_2	48,31 „	48,40 „	48,35 „	48,15 „
K_2O	7,46 „	7,53 „	7,50 „	7,66 „
H_2O	19,35 „	19,33 „	19,34 „	19,50 „
	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

Orangefarbige Natriumvanadinselenite.

Versuch I.

Zu einer Lösung von 5 g Vanadinpentoxyd in Natronlauge wurden 50 g Selendioxyd, in Wasser gelöst, hinzugefügt.

Analyse I: Angew. Subst.: 0,7678 g. — Gef.: 0,2196 g Se; 20,95. 0,01719 g V_2O_5; 0,0826 g $NaSO_4$.

Analyse II: Angew. Subst.: 1,4754 g — Gef.: 0,4212 g Se; 40,25. 0,01719 g V_2O_5 0,1577 g Na_2SO_4. — Angew. Subst.: 0,4012 g; Wasserverlust bei 100° 0,0204 g.

$7\,V_2O_5 . 10\,SeO_2 . 2\,Na_2O . 5\,H_2O$ 8 aq.

Gefunden	I	II	Berechnet
SeO_2	40,16%	40,08%	40,47%
V_2O_5	46,90 „	46,90 „	46,48 „
Na_2O	4,70 „	4,67 „	4,52 „
H_2O Differenz	3,20 „	8,35 „	3,28 „
H_2O Wasserverlust 100°	5,04 „	Diff.	5,28 „
	100,00%	100,00%	100,00%.

Versuch II.

Zu einer Lösung von 5 g Vanadinpentoxyd in in Natronlauge wurden 40 g Selendioxyd in Wasser gelöst hinzugefügt.

I. Angew. Subst.: 0,6233 g Gef.: 0,1382 g Se 11,75. 0,015467 g V_2O_5; Na_2SO_4 0,0430 g.

II. Analyse. Angew. Subst.: 0,7035 Gef.: 0,1552 g Se; 13,25. 0,015467 g V_2O_5. — Angew. Subst.: 1,4442 g Gef.: 0,0989 g Na_2SO_4.

Angew. Subst.: 0,3200 g; Gef.: Wasserverlust bei 100° 0,1108 g.

$7\,V_2O_5 \cdot 12\,SeO_2 \cdot 2\,Na_2O\,5\,H_2O + 85$ aq.

Gefunden	I	II	Berechnet
V_2O_5	29,16%	29,13%	29,32%
SeO_2	31,13 „	30,98 „	30,63 „
$2\,Na_2O$	3,01 „	2,99 „	2,85 „
$5\,H_2O$	2,07 „	36,90 „	2,06 „
$85\,H_2O$ 100°	34,63 „	Differenz	35,14 „
	100,00%	100,00%	100,00%.

Versuch III.

Zu einer Lösung von 5 g Vanadinpentoxyd in Natronlauge wurden 30 g Selendioxyd, in Wasser gelöst, hinzugefügt.

I. Angew. Subst.: 0,6280 g — Gef.: 0,1664 g Se; — 14,75. 0,015467 g V_2O_5; 0,0496 g Na_2SO_4 — Angew. Subst.: 0,3569 g Wasserverlust bei 130° 0,0736 g.

II. Analyse. Angew. Subst.: 0,5856 g Gef.: 0,1544 g Se; 13,80. 0,015467 g V_2O_5; — Angew. Subst.: 1,3212 g; Gef.: 0,1074 g Na_2SO_5.

$7\,V_2O_5 \cdot 12\,SeO_2\ 2\,Na_2O\ 40\,H_2O$ 130° $5\,H_2O$.

Gefunden	I	II	Mittel	Berechnet
V_2O_5	36,33%	36,45%	36,39%	36,02%
SeO_2	37,20 „	37,02 „	37,11 „	37,63 „
Na_2O	3,45 „	3,55 „	3,50 „	3,50 „
H_2O 130°	20,62 „	22,98 „	20,62 „	20,32 „
H_2O	2,40 „	Differenz	2,38 „	2,54 „
	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%.

Schluss.

Wenn ich zum Schluss die Ergebnisse meiner Arbeit noch kurz zusammenfassen soll, so kann ich das folgendermassen tun:

Vanadinsäure vereinigt sich mit seleniger Säure in nur einem Verhältnis — in dem Verhältnis 3 : 4 — zu einer sauren Verbindung, die als vanadinselenige Säure bezeichnet werden kann.

Die vanadinselenige Säure verbindet sich mit Alkalien zu salzartigen Verbindungen, den Alkalivanadinseleniten. Es existieren zwei Reihen solcher Salze, rote Alkalivanadinselenite von dem Typus

$$6\,V_2O_5.\ 5\,SeO_2.\ 4\,\overset{I}{M}e_2O.\ x\,H_2O$$

und gelbe Alkalivanadinselenite von dem Typus

$$V_2O_5.\ 3\,SeO_2.\ \overset{I}{M}e_2O\ x\ aq.$$

Es entspricht aber keine der beiden Salzreihen der Zusammensetzung der vanadinselenigen Säure, doch kann diese aus ihnen erhalten werden durch Ansäuern ihrer Lösungen mit Schwefelsäure.

Bei der Einwirkung von Selendioxyd auf Alkalivanadate entstehen orangefarbige Verbindungen, die Vanadinsäure, selenige Säure, Alkalien und Wasser

enthalten. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist sehr kompliziert, vielleicht stellen sie Zwischenglieder zwischen den roten und gelben Salzen vor, worauf ihre Farbe hindeutet. Das Studium ihrer Beziehung zu diesen Salzreihen muss Aufgabe späterer Untersuchungen sein.

Anhang.

Darstellung der Ausgangsmaterialien.

Selendioxyd.

Käufliches Selen in Stangen wurde fein gepulvert und mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert. Nachdem die zuerst stürmisch verlaufende Reaktion nachliess, wurde die Oxydation auf dem Wasserbade vollendet und die überschüssige Salpetersäure abgedampft.

Da bei der Oxydation stets etwas Selensäure gebildet wird, so wurde die selenige Säure zur Reduktion der Selensäure solange mit konzentrierter Salzsäure abgedampft, bis kein Chlor mehr entwich. Nach völligem Abdampfen der Salzsäure wurde das Selendioxyd auf Thon getrocknet und in einem weiten Verbrennungsrohr im Sauerstoff- oder Luftstrom sublimiert.

Vanadinpentoxyd.

Als Ausgangsmaterial wurde technische Vanadinsäure oder käufliches Ammonvanadat verwendet. Erstere wurde durch Auflösen in Ammoniumvanadat

übergeführt und dann ebenso wie das käufliche Ammonvanadat mehrmals umkrystallislert, bezw. durch Zusatz von Chlorammonium ausgeschieden.

Das so vorgereinigte Ammonvanadat wurde durch Rösten an der Luft in Vanadinpentoxyd übergeführt und dann unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure und Flussäure zur Entfernung von Kieselsäure abgeraucht. Sobald keine sauren Dämpfe mehr entwichen, wurde die Vanadinsäure geschmolzen und die krystallinisch erstarrte Masse gepulvert. Nach mehrmaligem Auflösen in Ammoniak und Umkrystallisieren wurde das Ammonvanadat wieder in Pentoxyd übergeführt und unter wiederholtem Zusatz von Salpetersäure erhitzt, um niedere Oxyde des Vanadins in Pentoxyd überzuführen. Die Salpetersäure wurde durch gelindes Erhitzen vertrieben.

Ausführung der Analysen.

A. Verbindungen, die ausser Vanadinpentoxyd und Selendioxyd keine fixen Bestandteile (Alkalien) enthielten.

Die zu analysierende Substanz wurde gelöst und das Selen unter Hinzufügen von Salzsäure und schwefliger Säure ausgefällt. Dieses wurde auf einem Goochtiegel oder Neubauertiegel abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und bei 105° getrocknet und gewogen. Das Filtrat, welches Salze des vierwertigen Vanadins enthielt, wurde eingedampft und gewogen oder nach Entfernung der Salz- und schwefligen Säure durch Eindampfen mit Schwefelsäure mit Permanganat titriert.

B. Analyse der Vanadinselenverbindungen, die fixe Alkalien enthielten.

Zunächst wurde das Selen in der oben angegebenen Weise ausgefällt. Das Filtrat wurde dann zur Entfernung der überschüssigen Säure auf dem Wasserbade eingedampft. Dann wurde die schwefelsaure Lösung mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd versetzt, wobei das Vanadin in seine fünfwertige Form übergeführt wird. Nach dem Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks und des Wasserstoffsuperoxyds, wurde die Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure angesäuert und mit Bleiacetat im Überschuss heiss versetzt. Es fällt ein Niederschlag von Bleivanadat, welcher sich leicht von der die Alkalien enthaltenden Lösung abfiltrieren lässt. Das Filtrat wurde, nach Entfernung des überschüssigen Bleiacetats durch Schwefelwasserstoff, eingedampft und die Alkalien als Sulfate gewogen.

Der Bleivanadatniederschlag wurde in Salpetersäure gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade durch Zusatz von Schwefelsäure von Salpetersäure und Blei befreit. Dann wurde vom Bleisulfat abfiltriert und Vanadinpentoxyd entweder durch Eindampfen oder Titration mit Permanganat bestimmt. Bei Gegenwart von Kalium[1]) musste der Bleivanadatniederschlag wieder gelöst und gefällt werden, da das Bleivanadat kaliumhaltig ausfällt.

---

[1]) *Gerland* weist darauf hin, dass Kalium von Vanadin zurückgehalten wird und durch wiederholte Fällung getrennt werden muss. Ber. **10** (1877) 1216.

Lebenslauf.

Ich, Fritz Lustig, bin in Ratibor, Provinz Schlesien, als Sohn des Herrn Oskar Lustig und dessen Frau Fanny, geb. Kosterlitz am 13. Februar 1879 geboren. Daselbst besuchte ich das kgl. Gymnasium. Vom ersten Oktober 1895—1898 absolvierte ich die Apothekerlehrzeit in Oppeln bei Herrn Apotheker E. Muhr. Die Gehilfenjahre verbrachte ich in Gleiwitz und zu Ratibor. Im W.-S. 1901/02 bezog ich die kgl. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin. Seit dem S.-S. 1902 studiere ich an der kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität in München, woselbst ich am 9. Mai 1903 das pharmazeutische Staatsexamen bestand. Seit dem W.-S. 1903/04 liege ich dem Studium der Chemie ob. Mit Beginn des W.-S. 1904/05 erhielt ich von dem bereits verstorbenen Herrn Obermedizinalrat Prof. Dr. Hilger das Thema zur vorstehenden Arbeit.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen folgender Professoren und Dozenten:

in Berlin: Engler, Thoms;

in München: v. Baeyer, Diekmann, Emmerich, Giesenhagen, Goebel, Grätz, Hahn, Hilger, Hofmann, Paul, Piloty, Roentgen, Willstätter, Weinland, Sand.